

10/501955  
04 APR 2003  
PCT 05.02.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 2月 8日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-032346

[ST.10/C]:

[JP2002-032346]

出 願 人  
Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

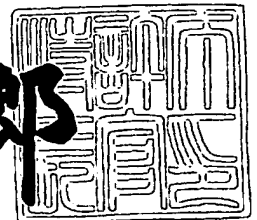
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3017507

【書類名】 特許願

【整理番号】 20021014

【提出日】 平成14年 2月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 13/22  
C08L 27/12  
C08F 14/18

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜行 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

【氏名】 柏木 幹文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 - 6 - 1 日本ゼオン株式会社 内

【氏名】 田中 公章

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075351

【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046983

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特 2 0 0 2 - 0 3 2 3 4 6

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717939

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パーフルオロオレフィンの分解重合体からなる、400～800nmの波長域における光の平均透過率が70%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜。

【請求項 2】

パーフルオロオレフィンがパーフルオロシクロオレフィンである請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜。

【請求項 3】

基板上に、少なくとも電極層（陽極）、発光体層、透明電極層（陰極）及び請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜が順次積層されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

発光が主として陰極（透明電極層）側から放出される請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

基板上に少なくとも電極層、発光体層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300W、ガス圧力30Pa以下の条件で、化学的気相蒸着（CVD）法により、パーフルオロオレフィンの分解重合体を蒸着してカバー膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する）用カバー膜、それを用いた有機EL素子及びその製

造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れた有機EL素子用カバー膜、このカバー膜を表面に設けて封止されると共に、発光を主として陰極側から取り出す有機EL素子、及びこの有機EL素子を効率よく製造する方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがある。このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

この有機EL素子の発光体部の構成としては、一般に、透明基板上に順次設けられた透明電極層（陽極）／有機発光体薄膜層（有機発光層）／金属電極層（陰極）の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

#### 【0003】

図1は、有機EL素子の1例の原理図であって、有機EL素子は、この図で示すように、一般に透明基板1上に設けられた透明電極層（陽極）2の上に、正孔注入輸送層7、有機発光層8及び電子注入層9からなる有機EL材料層5が積層

され、さらにその上に金属電極層（陰極）6が積層された構成を有している。そして、陽極と陰極との間に電流を流すことにより、有機発光層8において発光が生じ、この場合は、透明基板1側から発光が取り出される。

ところで、近年、陰極に透明電極層を用い、発光を陰極側から取り出すことが試みられている。これは、発光を陰極側から取り出すことにより、（1）陰極と共に陽極も透明にすれば、全体として透明な発光素子となるので、該発光素子の背景色として任意な色が採用でき、発光時以外もカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改良され、また、背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する、（2）カラーフィルタや色変換層を用いる場合には、発光素子の上にこれらを置くことができるので、これらの層を考慮することなく、素子を製造することができる、などの利点を有するからである。

一方、有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり、発光させるためには陽極と陰極との間に高電流を流さなければならない。その結果、発光時において素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合にはこれらの酸素や水分による素子構成材料の酸化が促進されて素子が劣化する。酸化や水による有機EL素子の劣化の代表的なものはダークスポットの発生及びその成長である。ダークスポットとは発光欠陥点のことである。そして、有機EL素子の駆動に伴って当該素子の構成材料の酸化が進むと、既存のダークスポットの成長が起こり、ついには発光面全体にダークスポットが拡がるという好ましくない事態を招来する。

#### 【0004】

このような事態に対処するために、これまで様々な方法が試みられている。例えばガラス製、プラスチック製や金属製の封止缶を、有機EL素子の基板に接着剤により接着し、該封止缶の内部に吸湿効果のある酸化バリウムを含む窒素ガスなどの気体や、有機EL素子に対する影響の少ない不活性液体を充填することにより、封止層を形成させる方法などが用いられている。

しかしながら、このような封止層において、封止缶内部に気体を充填したものは、環境温度により、該気体の体積が変化し、その結果、封止缶と基板との間に亀裂が入りやすく、封止効果が十分に発揮されないおそれが生じるなどの問題があった。また、このような封止缶を用いて封止層を形成する技術においては、封

止缶を接着剤を用いて基板上に保持するため、該接着剤が素子内部に進入したり、接着剤よりガスが発生したりすることで有機EL素子の発光機能を損傷するおそれがある上、近年のさらなる小型化や薄型化の要求に対して対応が容易ではないなどの問題を有している。

そこで、封止缶を用いる代わりに、フッ素フィルムなどの防湿性の高い熱融着性プラスチックフィルムで、有機EL素子の発光体部を封止する方法も試みられている。しかしながら、この方法においては、フッ素フィルムが高価である上、防湿性を有効に発揮させるには、膜厚を厚くする必要があり、その結果、フィルム自体の透明性（光線透過性）が低下し、有機EL素子の発光体の発光能力が十分に発揮されにくいなどの欠点があった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような有機EL素子の封止に関する従来技術が有する欠点を克服し、周囲の酸素や水分による有機EL素子の劣化を抑制して、該素子の発光機能を効果的に発揮させ得ると共に、素子の陰極側からの発光の取出し、及び小型化や薄型化にも対応できる有機EL素子用カバー膜、それを設けた有機EL素子及びこの有機EL素子を効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、有機EL素子の陰極として透明電極層を設け、そしてパーフルオロオレフィンを中心とする原料ガスを用い、特定の放電解離条件下で化学的気相蒸着（CVD）法を施すことにより、有機EL素子の該透明電極層上にパーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れる膜を容易に形成し得ること、そして、この膜は有機EL素子用カバー膜として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

（１）パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる、400～800nmの波

長域における光の平均透過率が70%以上である有機EL素子用カバー膜、

(2) パーフルオロオレフィンがパーフルオロシクロオレフィンである(1)記載の有機EL素子用カバー膜、

(3) 基板上に、少なくとも電極層(陽極)、発光体層、透明電極層(陰極)及び(1)又は(2)記載の有機EL素子用カバー膜が順次積層されてなる有機EL素子、

(4) 発光が主として陰極(透明電極層)側から放出される(3)記載の有機EL素子、及び

(5) 基板上に少なくとも電極層、発光体層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300W、ガス圧力30Pa以下の条件で、化学的気相蒸着(CVD)法により、パーフルオロオレフィンの分解重合物を蒸着してカバー膜を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法、

を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子用カバー膜は、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなるものであって、400～800nmの波長域の光(全可視光線)の平均透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上の優れた透明性を有している。したがって、有機EL素子の透明電極層(陰極)上に設けることにより、発光を主として陰極側から効率的に取り出し得ると共に、周囲の酸素や水分による該素子の劣化を抑制し、ダークスポットの発生及びその成長を抑え、発光機能を効果的に発揮させることができる。

このカバー膜の製造については、後述の有機EL素子の製造方法において詳細に説明するが、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、特定の放電解離条件下でのCVD法により、有機EL素子の透明電極層(陰極)上に、該カバー膜を形成することができる。

本発明の有機EL素子用カバー膜の厚さとしては特に制限はないが、膜強度の確保、防湿性などの観点から、通常0.01～10μm、好ましくは0.05～8



$\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で選定される。

#### 【0008】

次に、本発明の有機EL素子は、基板上に少なくとも電極層（陽極）、発光体層（有機発光層）、透明電極層（陰極）及び前記カバー膜が順次積層された構造を有している。

上記基板は、透明、不透明のいずれであってもよいが、通常 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の可視領域の光の透過率が50%以上であり、透明性が良好で、かつ平滑な基板が用いられる。このような基板としては、例えばガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が好ましく挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。これらの中で、通常、ガラス板が好ましく用いられる。

本発明の有機EL素子の発光体部は、前記の基板上に形成された陽極、有機EL材料層（正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入層など）及び陰極とからなるものであって、その構成としては、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成を挙げることができる。

#### 【0009】

次に、発光体部が陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の構成の有機EL素子について説明する。

上記陽極としては、仕事関数の大きい（ $4 \text{ eV}$ 以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とする電極が好ましく用いられる。またこの電極物質は必ずしも透明である必要がなく、反射率の高いものであってもよいし、黒色のカーボン層などをコーティングしたものであってもよい。当該電極物質としては、例えば反射率が40%以上であるクロム、モリブデン、タングステン、タンタル及びニオブなどの高融点金属又はその合金、あるいは透明導電性材

料のITO（インジウムチンオキシド）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In-Zn-O}$ などの中から、素子の用途に応じて適宜選択することができる。陰極側から、効率的に発光を取り出す場合には、当該電極物質としては、前記反射率が40%以上の高融点金属が好ましく、また、全体を透明な発光素子とし、背景色に任意な色を採用して、発光時以外にもカラフルなディスプレイとする場合には、当該電極物質として、ITOなどの透明導電性材料を用いるのがよい。この場合は、前記基板としては、透明なものが用いられる。また、コントラストを向上させる場合には、黒色のカーボン層をコーティングした電極物質を用いるのが有利である。

#### 【0010】

この陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下のものが好ましい。該陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させればよい。陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm～1 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

有機発光層は（1）電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物などが挙げられる。

#### 【0011】

正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層により注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され

EL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とすることができる。この正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。この正孔伝達化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーなどの特定の導電性高分子オリゴマーなどが挙げられる。

#### 【0012】

電子注入層は、陰極により注入される電子を有機発光層に伝達する機能を有している。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における電子伝達化合物として公知のものを使用することができる。このような電子伝達化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、さらには8-キノリノール又はその誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリレート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)カリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノール)ベリリウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)亜鉛、ビス(8-キノリノール)スズ、トリス(7-プロピル-8-キノリノール)

ール) アルミニウムなどが挙げられる。

### 【 0 0 1 3 】

なお、上記有機発光層、正孔注入輸送層及び電子注入層は、それぞれの材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよく、あるいは異なる材料からなる層を二層以上積層したものであってもよい。

また、上記の正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層は、それらを構成する材料の薄膜を形成させることにより、作製される。その方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度  $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度  $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚  $5 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

陰極としては、金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とする透明電極層が用いられる。このような透明電極層としては、前記電子注入層に接している電子注入金属層と非晶質透明導電層とから構成されたものを好ましく挙げることができる。

### 【 0 0 1 4 】

上記非晶質透明導電層は、非晶質であって、透明性及び導電性を有するものであればよく、特に制限はないが、比抵抗値が  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるものが好ましい。また、その材料としては、例えば  $\text{In-Zn-O}$  系の酸化物膜を好ましく挙げることができる。その膜厚としては、通常  $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $50 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲が好ましい。一方、電子注入金属層は、前記電子注入層を介して、有機発光層に良好に電子が注入できる金属の層であり、陰極側から、発光を効率的に取り出すためには、 $400 \sim 800 \text{ nm}$  の波長域における光の平均透過率が  $50\%$  以上、特に  $60\%$  以上であることが好ましい。そのためには、該電子注入金属層の膜厚を  $0.5 \sim 20 \text{ nm}$  程度、好ましくは  $1 \sim 20 \text{ nm}$  の超薄膜とすることが望ましい。この電子注入金属層としては、仕事関数の小さい ( $4 \text{ e}$

V以下) 金属、例えばMg、Mg-Ag合金、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを挙げる事ができる。

当該陰極は、前記電極物質を用い、蒸着やスパッタリングなどにより、まず前記電子注入層上に、電子注入金属層を設けたのち、その上に非晶質透明導電層を積層することにより、作製することができる。また陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。

#### 【0015】

本発明の有機EL素子は、このように基板上に形成された電極層(陽極)、有機EL材料層及び透明電極層(陰極)からなる発光体部上に、前述のパーフルオロオレフィンの分解重合体からなる透明カバー膜を形成させたものであって、まず、上記発光体部の製造方法の1例について説明する。

ガラス板などの基板上に、蒸着法やスパッタリング法などの方法でパターンニングされた電極層(陽極)を形成したのち、その上に厚さが、通常0.1~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~5 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5~2 $\mu\text{m}$ の絶縁膜を、従来公知の方法で設ける。この絶縁膜としては、通常用いられているポリイミド樹脂膜を設けてもよいし、あるいは遮光膜を兼ねる目的で、(1) 黒色有機顔料及び/又は赤、青、緑、紫、黄、シアン、マゼンタの中から選ばれる少なくとも2種の有機顔料を混合して擬似黒色化した混色有機顔料からなる有機系顔料と、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラックから選ばれる少なくとも1種の遮光材と、感光性樹脂とを溶剤中に含有させてなる遮光膜形成用レジストや、(2) アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、黒色顔料及び溶剤を含む遮光膜形成用レジストなどを用い、フォトリソグラフィー法により設けてもよい。

#### 【0016】

次いで、このようにして基板上に設けられた絶縁膜を介して、従来公知の方法によりレジストパターン層を形成させる。このレジストパターン層の断面形状としては、矩形型及び逆テーパ型のいずれであってもよい。

断面形状が矩形型のレジストパターン層を形成させる場合、使用するフォトリジストは、非化学増幅型、化学増幅型のいずれであってもよいし、ポジ型、ネガ

型のいずれであってもよい。このようなフォトレジストとしては、例えば（１）アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアシド基含有化合物とを必須成分として含む非化学増幅型のポジ型フォトレジスト、（２）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化する樹脂と放射線の照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学増幅型のポジ型フォトレジスト及び（３）アルカリ可溶性樹脂と酸架橋性物質と放射線の照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学増幅型のネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。一方、断面形状が逆テーパ型のレジストパターン層を形成させる場合、使用するフォトレジストとしては、例えば特許第 2 9 8 9 0 6 4 号記載のもの、具体的には（Ａ）光線による露光によって又は露光と引き続く熱処理によって、架橋する成分、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂及び（Ｃ）露光する光線を吸収する化合物を少なくとも１種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とするネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。

## 【 0 0 1 7 】

これらのフォトレジストを用いて、レジストパターン層を設ける方法としては特に制限はなく、従来慣用されているフォトリソグラフィ法によって、断面形状が矩形型又は逆テーパ型のレジストパターン層を形成することができる。このレジストパターン層の厚さは、通常 0.5 ～ 数  $\mu\text{m}$  程度である。

次に、このようにして、パターンニングされた電極層を有する基板上に、絶縁膜を介してレジストパターン層を形成したのち、まず、真空蒸着法により正孔注入輸送層を設ける。この場合、蒸着条件は使用する化合物（正孔注入輸送層の材料）、目的とする正孔注入輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 50 ～ 450℃、真空度  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 0.01 ～ 50 nm/秒、基板温度 -50 ～ 300℃、膜厚 5 nm ～ 1  $\mu\text{m}$  の範囲で適宜選択することが好ましい。

次いで、この正孔注入輸送層上に有機発光層を真空蒸着法により形成する。この場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入輸送層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は 10 ～ 40 nm の範囲が好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

次に、この有機発光層上に、真空蒸着法により電子注入層を設ける。この場合、蒸着条件は正孔注入輸送層、有機発光層と同様の条件範囲から選択することができる。膜厚は5 nm～1  $\mu$  mの範囲で適宜選択することが好ましい。

そして、最後に、この電子注入層上に、真空蒸着法により、膜厚1～20 nm程度の電子注入金属層及びスパッタリング法により膜厚50～200 nm程度の非晶質透明導電層を積層することにより、透明電極層（陰極）を作製する。

このようにして、基板上に、電極層（陽極）、有機EL材料層（正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入層）及び透明電極層（陰極）からなる積層体（発光体部）が形成される。

図2は、本発明の有機EL素子における発光体部の1例の構成を示す部分断面図である。すなわち、パターニングされた電極層2'が設けられた基板1'上に、絶縁膜3を介して断面形状が逆テーパ型のレジストパターン層（樹脂隔壁層）4が設けられている。そして、このレジストパターン層とレジストパターン層との間に、表面に透明電極層6'を有する有機EL材料層（電極層側から、順次正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層が設けられた構成のもの）5が設けられ、発光体部がレジストパターン層4とは非接触に独立の状態で形成されている。また、レジストパターン層4上も、機能上必要ではないが、製造上の都合から、表面に透明電極層6' aを有する有機EL材料層5 aが形成されている。

## 【 0 0 1 9 】

本発明においては、このようにして基板上に、電極層、有機EL材料層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300 W、ガス圧力30 Pa以下の放電解離条件下で、CVD法（以下、プラズマCVD法と称す）により、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなるカバー膜を形成し、封止された有機EL素子を作製する。

ここで「パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガス（以下、単に「原料ガス」と略すことがある）」とは、原料ガス中の反応性成分（分解及び重合に寄与する成分）が実質的にパーフルオロオレフィンのみからなるガスを意味する。パ

ーフルオロオレフィンとしては、直鎖又は分岐状パーフルオロオレフィンや、パーフルオロシクロオレフィンが挙げられる。また、この原料ガスには、所望によりアルゴン、ヘリウム、キセノンなどの希ガス及びメタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素ガス等の希釈ガスを混入することができるが、蒸着時の温度制御の容易さなどの点で、パーフルオロオレフィンを単独で用いるのが好ましい。

パーフルオロオレフィンの炭素数に格別限定はないが、炭素数が通常 3 ～ 8、好ましくは 4 ～ 6、より好ましくは 5 である。また、パーフルオロオレフィンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、安全性や膜の透明性の観点から、環状のものが好ましい。パーフルオロオレフィンは、1 種を単独でまたは 2 種以上を組合せて用いることができ、特に 1 種以上のパーフルオロシクロオレフィンをを用いるのが好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

パーフルオロシクロオレフィンと直鎖又は分岐状のパーフルオロオレフィンを併用した場合、直鎖又は分岐状のパーフルオロオレフィンの量が、通常全フルオロオレフィン量の 3 0 重量%以下、好ましくは 2 0 重量%以下であると、特に高い防湿効果が得られる。

直鎖又は分岐状パーフルオロオレフィンとしては、例えば、パーフルオロプロペン、パーフルオロブテン、パーフルオロペンテン、パーフルオロ 2 - メチルブテンなどが挙げられ、パーフルオロシクロオレフィンとしては、例えばパーフルオロシクロプロペン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロヘプテン、パーフルオロシクロオクテン、パーフルオロ ( 1 - メチルシクロブテン ) 、パーフルオロ ( 3 - メチルシクロブテン ) 、パーフルオロ ( 1 - メチルシクロペンテン ) 、パーフルオロ ( 3 - メチルシクロペンテン ) などが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンなどのパーフルオロシクロオレフィンが好ましく、パーフルオロシクロペンテンが最も好ましい。

プラズマ C V D 法の手法としては、従来から知られている、例えば特開平 9 - 2 3 7 7 8 3 号公報に記載されている手法を採用することができる。本発明において



は、この際、400～800 nmの波長域における光の平均透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上の透明性に優れた、パーフルオロオレフィンの分解重合体からなるカバー膜を得るために、高周波（RF）出力が10～300 W、好ましくは50～250 W、ガス圧力が30 Pa以下、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～30 Pa、より好ましくは1～25 Pa、さらに好ましくは1～20 Paの条件が採用される。

#### 【0021】

また、CVD時におけるパーフルオロオレフィンの流量としては特に制限はないが、通常標準状態で1～100 cm<sup>3</sup>/min、好ましくは1～50 cm<sup>3</sup>/min、より好ましくは5～30 cm<sup>3</sup>/minの範囲である。流量が多すぎるとガスによる陰極のエッチングが生じる場合があり、逆に流量が少なすぎると生産性に劣る。

このようにして作製されるパーフルオロオレフィンの分解重合体からなるカバー膜の厚さは、前述したように、通常0.01～10 μm、好ましくは0.05～8 μm、より好ましくは0.1～5 μmの範囲であり、パーフルオロオレフィンの流量及び／又は蒸着時間を変化させることにより、所望の厚さのカバー膜を作製することができる。

このCVDにおける被処理物温度としては特に制限はなく、通常0～500℃の範囲で選定されるが、パーフルオロオレフィンを用いることで、被処理物温度が100℃以下、好ましくは50℃以下でも成膜できるため、生産効率の向上や、基板へのダメージの抑制に有効である。

プラズマCVDに用いる装置としては、平行平板型CVD装置が一般的であるが、マイクロ波CVD装置、ECR-CVD装置、および高密度プラズマCVD装置（ヘリコン波プラズマ、誘導結合プラズマなど）を用いることができる。

また、原料ガスの解離促進および被処理物の損傷低減を目的として低圧水銀ランプなどによる紫外線照射を行ったり、また、原料ガスの解離促進およびパーフルオロオレフィンのマイグレーション促進のため被処理物および反応空間に超音波を照射することができる。

このようにして、有機EL素子における透明電極層（陰極）上に、パーフルオロオレフィンの分解重合体からなる透明性に優れたカバー膜が形成され、本発明

の封止された有機EL素子が得られる。

## 【0022】

### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

全可視光線透過率 92.5%、ヘイズ値 0.75%、厚さ 100  $\mu$ m の樹脂基板を平行平板型プラズマCVD装置に装着し、下記の条件でプラズマCVDを6分間行い、前記樹脂基板上に、厚さが 2  $\mu$ m の透明カバー膜を形成した。

パーフルオロシクロペンテン流量 15 cm<sup>3</sup>/min (標準状態)

ガス圧力 1.3 Pa

RF出力 (周波数 13.53 MHz) 200 W

基板温度 25  $\pm$  3  $^{\circ}$ C

得られたカバー膜にはクラックやボイドの発生はみられなかった。また、カバー膜が形成された樹脂基板について、全可視光線 (波長 400 ~ 800 nm の光) 透過率を、UV/VIS/NIRスペクトロメーター [JASCO社製「V-570」] で測定したところ、400 ~ 800 nm のいずれの波長においても 85% 以上の透過率を示し、平均透過率が 92.1% であった。さらに、濁度計 [日本電色工業社製] により測定した濁度 (ヘイズ値) は 0.77% であった。

#### 比較例 1

実施例 1 において、プラズマCVDの条件を、ガス圧力を 1.3 Pa、RF出力 (周波数 13.53 MHz) を 400 W に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂基板上に厚さ 2  $\mu$ m のカバー膜を形成した。その結果、全可視光線での透過率は 8 ~ 30% の範囲であり、平均透過率は 23.28%、ヘイズ値は 76.10% であった。

## 【0023】

#### 実施例 2

##### (1) 有機EL素子の発光体部の形成

図 3 は、本実施例で用いた有機EL素子用基板の部分断面図であって、該基板

は、表面にパターニングされたクロム電極層12を有する $25 \times 75 \times 1.1$  mmサイズのガラス板11上に、厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の遮光膜13を介して、膜厚 $3.5 \mu\text{m}$ の逆テーパ型樹脂隔壁層14が設けられた構造を有している。

この有機EL素子用基板を用い、市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定すると共に、モリブデン製抵抗加熱ボートにN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略記する)200mgを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ボートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下、DPVBiと略記する)200mgを入れたのち、真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。

#### 【0024】

次いで、TPD入りのボートを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/秒}$ で蒸着させて、膜厚 $60 \text{ nm}$ の正孔注入輸送層を形成した。この際の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、DPVBi入りのボートを $240^\circ\text{C}$ まで加熱し、DPVBiを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/秒}$ で上記正孔注入輸送層上に蒸着させ、膜厚 $40 \text{ nm}$ の発光層を形成した。この際の基板温度も室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製ボートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alq<sub>3</sub>と略記する)200mgを入れ、また別のモリブデン製ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらにタンゲステン製バスケットに銀ワイヤー500mgを入れて、これらのボートを真空槽に装着した。

次に、真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧してから、Alq<sub>3</sub>入りのボートを $230^\circ\text{C}$ まで加熱し、Alq<sub>3</sub>を蒸着速度 $0.01 \sim 0.03 \text{ nm/秒}$ で上記発光層上に蒸着させて、膜厚 $20 \text{ nm}$ の電子注入層を形成した。さらに、銀を蒸着速度 $0.01 \text{ nm/秒}$ で上記電子注入層上に蒸着させると同時に、マグネシウムを蒸着速度 $0.14 \text{ nm/秒}$ で上記電子注入層上に蒸着させ、マグネシウムと銀との混合金属からなる膜厚 $10 \text{ nm}$ の電子注入金属層を形成した。

最後に、これを別の真空槽に移し、同じマスクを通して、DCスパッタリングにより、電子注入金属層上に、膜厚200nmのIn-Zn-O系の非晶質透明導電層を形成した。なお、DCスパッタリング条件は、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（体積比1000：5）を用い、圧力0.3Pa、DC出力40Wであった。

このようにして、電子注入金属層及び非晶質透明導電層から構成された透明電極層（陰極）を形成することにより、有機EL素子の発光体部を形成した。

#### 【0025】

##### （2）有機EL素子の作製

基板として、上記（1）で得られた表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、実施例1と同様にして、透明電極層（陰極）上に、厚さ2μmのカバー膜を形成した。このカバー膜はクラックやボイドの発生がなく、極めて緻密で均質なものであった。

このようにして、封止された有機EL素子を作製した。

##### （3）有機EL素子の評価

上記（2）で得られた封止された有機EL素子を、40℃、90%RHの環境下で10,000時間放置する試験を行った。放置試験前及び放置試験後の素子それぞれに、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として直流電圧を印加したところ、放置試験後も、放置試験前と同様に、明所にて5Vから陰極側より青色発光が確認でき、視認性が極めて良好であり、また、発光面にはダークスポットは見られず、均一発光であった。すなわち、上記放置試験により、該有機EL素子はほとんど損傷を受けていないことが分かった。

#### 【0026】

##### 比較例2

##### （1）有機EL素子の発光体部の形成

実施例2（1）と全く同様にして有機EL素子の発光体部を形成させた。

##### （2）有機EL素子の作製

基板として、上記（1）で得られた表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、比較例1と同様にして、透明電極層（陰極）上に、厚さ2μmの

カバー膜を形成し、封止された有機 E L 素子を作製した。

### (3) 有機 E L 素子の評価

上記 (2) で得られた封止された有機 E L 素子に、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として、実施例 2 と同様に直流電圧を印加したところ、陰極側からぼんやりと青色発光が確認できる程度で、視認性は実施例 2 に比べて著しく悪かった。

【 0 0 2 7 】

### 【発明の効果】

本発明の有機 E L 素子用カバー膜は、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れるものであって、周囲の酸素や水分による有機 E L 素子の劣化を抑制して、該素子の発光機能を効果的に発揮させ得ると共に、陰極側からの発光の取出し、及び素子の小型化や薄型化にも対応することができる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

図 1 は、有機 E L 素子の 1 例の原理図である。

#### 【図 2】

図 2 は、本発明の有機 E L 素子における発光体部の 1 例の構成を示す部分断面図である。

#### 【図 3】

図 3 は、実施例 2 及び比較例 2 で用いた有機 E L 素子用基板の部分断面図である。

### 【符号の説明】

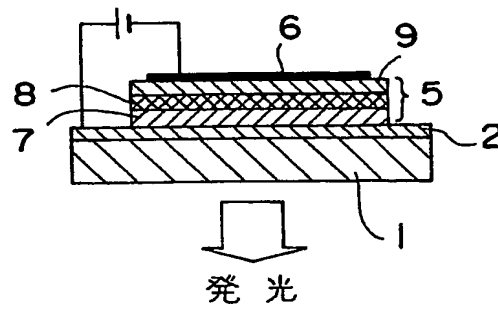
- 1 透明基板
- 1' 基板
- 2 透明電極層
- 2' 電極層
- 3 絶縁膜
- 4 逆テーパ型のレジストパターン層
- 5、5 a 有機 E L 材料層

- 6 金属電極層
- 6'、6' a 透明電極層
- 7 正孔注入輸送層
- 8 有機発光層
- 9 電子注入層
- 1 1 ガラス板
- 1 2 クロム電極層
- 1 3 遮光膜
- 1 4 逆テーパー型樹脂隔壁層

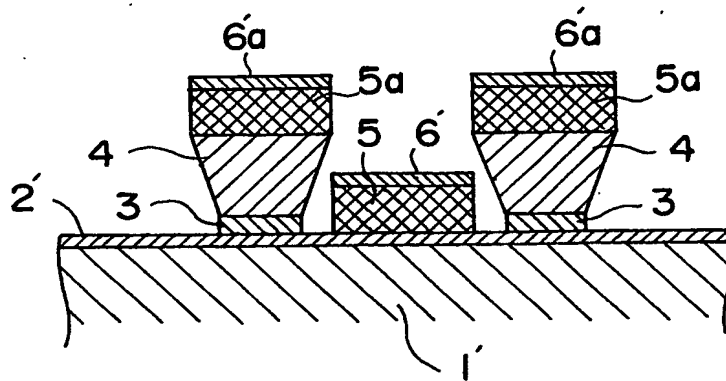
【書類名】

図面

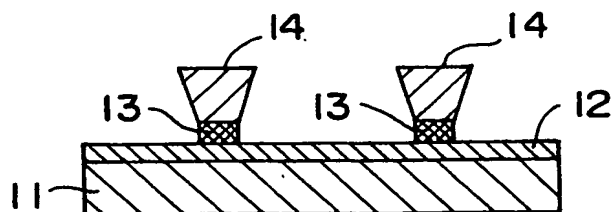
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

酸素や水分による有機EL素子の劣化を抑制して、該素子の発光機能を効果的に発揮させ得ると共に、陰極側からの発光の取出し、及び素子の小型化や薄型化にも対応できる有機EL素子用カバー膜、それを設けた有機EL素子及び有機EL素子の製造方法を提供する。

【解決手段】

パーフルオロオレフィンの分解重合体からなる、400～800nmの波長域における光の平均透過率が70%以上である有機EL素子用カバー膜、基板上に少なくとも電極層（陽極）、発光体層、透明電極層（陰極）及び前記カバー膜が順次積層されてなる有機EL素子、並びに該カバー膜を、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、プラズマCVD法により形成させる有機EL素子の製造方法である。

【選択図】 なし



BEST AVAILABLE COPY

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名

日本ゼオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**